

(10a) ein Ladungsüberschuß am sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff. Vergleicht man die Energiedifferenz zwischen dem obersten besetzten und dem untersten unbesetzten Molekülorbital in (10a) mit derjenigen von unverdrilltem, planarem Äthylen, so ist die Elektronenanregungsenergie in (10a) um mehr als die Hälfte kleiner als in Äthylen; demnach wäre für (10a) ein Absorptionsmaximum oberhalb 300 nm zu erwarten. Diese Energiedifferenz liegt allerdings in einer Größenordnung, die bei der erweiterten Hückelmethode als Hinweis auf einen Triplett-Grundzustand angenommen wird^[7,8]. Wir sind damit beschäftigt, diese Fragenkomplexe experimentell weiter zu klären.

Eingegangen am 11. Februar 1972 [Z 612]

[1] R. Keese u. E.-P. Krebs, *Angew. Chem.* 83, 254 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 262 (1971).

[2] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Analysendaten.

[3] Unter Mitarbeit von a) F. Marti, Diplomarbeit ETH 1970, und b) H. Hauser, Diplomarbeit ETH 1970/1971.

[4] Diese Verbindung (4) entsteht als Nebenprodukt bei der Herstellung von 2,2-Dijodnorboman aus Norcampher-hydrazone [1].

[5] Siehe dazu R. Huisgen, *Angew. Chem.* 82, 783 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 751 (1970).

[6] R. Keese u. E.-P. Krebs, unveröffentlicht.

[7] R. Gleiter u. R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 5457 (1968).

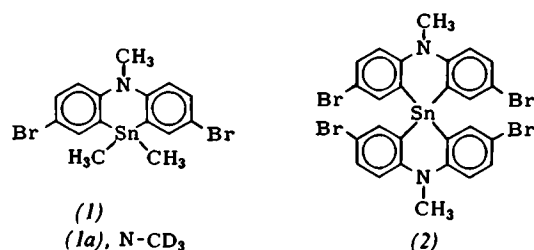
[8] Wir danken Prof. R. Hoffmann für eine klärende Diskussion.

Elektronenstoß-induzierte Umlagerungen von Dibenzoazastanninen

Von István Lengyel und M. J. Aaronson^[*]

Viele der wichtigsten unimolekularen Abbaureaktionen von Ionen im Massenspektrometer haben thermische, photochemische oder chemische Parallelen, so daß gelegentlich massenspektrometrische Informationen zur Voraussage der Ergebnisse anderweitig initiiert Reaktionen in Lösung oder in der Gasphase dienen können^[1].

Einige elektronenstoß-induzierte Umwandlungen erfordern allerdings hohe Energien und sind schwierig in Lösung zu reproduzieren. Wir berichten hier über einige einzigartige, überraschende Fragmentationen von heterocyclischen Zinnverbindungen im Massenspektrometer, an denen komplizierte Umlagerungen beteiligt sind.

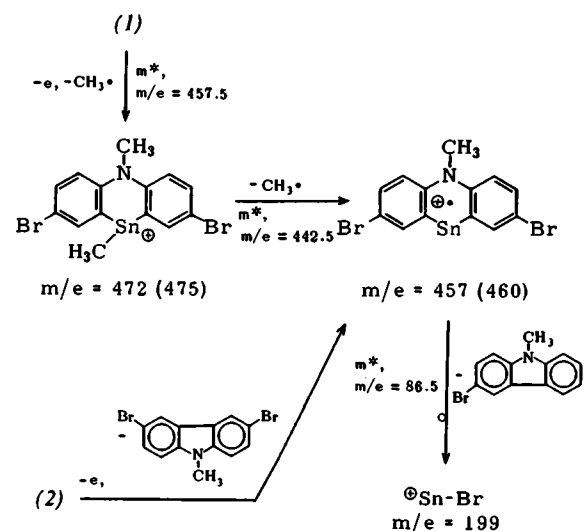


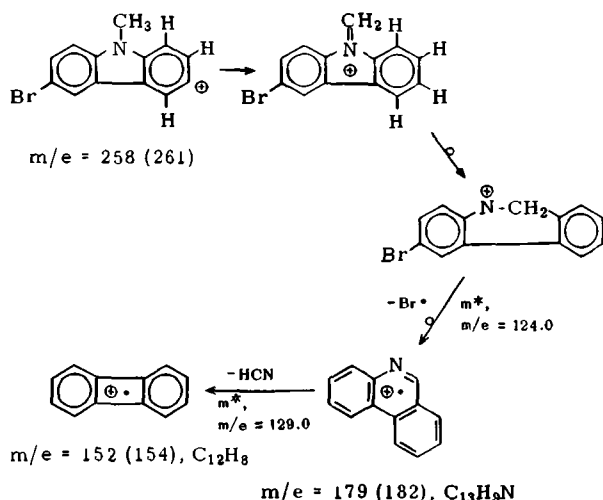
Die 70-eV-Massenspektren^[2] von 2,8-Dibrom-5,10,10-trimethyl-5,10-dihydrodibenzoazastannin (1)^[3] und 2,2',8,8'-Tetrabrom-5,5'-dimethyl-spiro[5,10]-dihydrodibenzoazastannin (2) zeigen die Massenlinien eines metallfreien Ions mit ungerader Anzahl Elektronen ($m/e = 179$; 76 bzw. 53% relative Intensität) und eines zinnhaltigen Ions mit

gerader Anzahl Elektronen ($m/e = 199$; 95 bzw. 100% relative Intensität). Um mehr über die Natur und die Entstehung dieser Ionen zu erfahren, wurden die folgenden Methoden kombiniert: spezifische Isotopenmarkierung, computer-gesteuerte hochauflösende Massenbestimmung^[4] und Zuordnung der metastabilen Ionen^[5].

Die hochauflösende Massenbestimmung ergab, daß beide Ionen jeweils einheitlich sind und die Zusammensetzung $C_{13}H_9N$ sowie SnBr haben. Im Spektrum der trideuterierten Verbindung (1a) verschiebt sich die Massenlinie von $m/e = 179$ auf $m/e = 182$. Die Lage der zweiten Massenlinie verändert sich nicht. Beide Ionen fehlen im 12-eV-Spektrum.

Das Ion mit $m/e = 199$ bildet sich aus dem Molekülion durch Abspaltung der Liganden vom Metall und Austritt eines resonanzstabilisierten Radikals, wie das Auftreten der entsprechenden metastabilen Ionen nahelegt (Schema 1). Der letzte Schritt erfordert den Übergang eines Bromatoms vom aromatischen Ring zum elektronenarmen Zinn.





Schema 2. Die eingeklammerten Massenzahlen beziehen sich auf den Abbau von (1a).

men an, daß die Gerüstumlagerungen – Erweiterung des Heteroringes sowie Wasserstoffverschiebung – schon im Ion mit $m/e = 258$ stattfinden.

Eingegangen am 11. Januar 1972 [Z 621]

- [1] E. K. Fields u. S. Meyerson, *Accounts Chem. Res.* 2, 273 (1969).
 [2] Die niedrig aufgelösten Massenspektren wurden mit einem Hitachi RMU-6D mit Direkteinlaß der festen Proben bei 50 μA aufgenommen.
 [3] E. J. Kupchik u. V. A. Perciaccante, *J. Organometal. Chem.* 10, 181 (1967). Wir danken Herrn Prof. Kupchik für die Proben.
 [4] Ein vollständiges hochauflösendes Massenspektrum für (1) wurde auf einem doppelfokussierenden Massenspektrometer CEC 21-110B aufgenommen, das mit einem Computer IBM 1800 des Massachusetts Institute of Technology gekoppelt war. Wir danken Herrn Prof. K. Biemann für die Aufnahme des Spektrums.
 [5] Zur Zuordnung der metastabilen Ionen ($m^* = m_2^*/m_1$) wurde ein ähnliches Computerprogramm verwendet, wie es R. E. Rhodes, M. Barber und R. L. Anderson, *Anal. Chem.* 38, 48 (1966), angaben. Die endgültige Zuordnung wurde von Hand unter Berücksichtigung der Intensitäten für m_1 und m_2 getroffen.
 [6] F. W. McLafferty: *Interpretation of Mass Spectra*. Benjamin, New York 1966, Kap. 8.

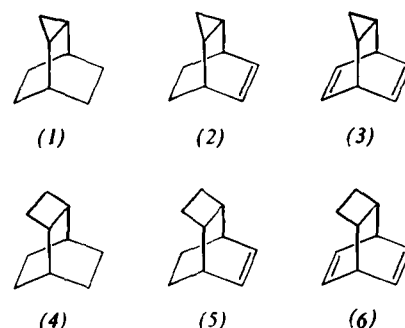
Photoelektronenspektren ungesättigter Systeme mit Cyclopropan- und Cyclobutanringen^[1]

Von Peter Bruckmann und Martin Klessinger^[*]

Die Wechselwirkung von Doppelbindungen mit den Walsh-Orbitalen des Cyclopropanes hängt stark von der Konformation ab. So zeigten Heilbronner et al.^[2] anhand der Photoelektronenspektren (PES), daß die für diese Wechselwirkung charakteristische Größe $\beta_{\mu\nu} = (2p_\mu | \hat{H} | 2p_\nu)$ im *endo*-Cyclopropano-norbornen praktisch gleich Null ist, während sie im *exo*-Isomeren mit $\beta_{\mu\nu} = -0.3$ eV nahezu denselben Wert hat wie bei der Wechselwirkung zwischen nicht konjugierten Doppelbindungen in ähnlicher sterischer Anordnung. In der vorliegenden Arbeit vergleichen wir die PE-Spektren von (1), (2) und (3) mit den Spektren von (4), (5) und (6)^[3], in denen der Cyclopropanring durch einen Cyclobutanring ersetzt ist.

[*] Dipl.-Chem. P. Bruckmann und Prof. Dr. M. Klessinger
 Organisch-Chemisches Institut der Universität
 44 Münster, Orleans-Ring 23

Nach Walsh^[4] läßt sich das oberste besetzte entartete Orbital des Cyclopropanes (e' in D_{3h}) aus reinen p-Orbitalen aufbauen; dagegen ergibt beim Cyclobutan die Konstruktion von Symmetrieorbitalen nach D_{4h} neben dem besetzten



a_{1g} - und b_{1u} -Orbital ein entartetes e_u -Orbital aus reinen p-AO's und ein weiteres e_u -Paar aus sp^2 -Hybrid-AO's^[6], die in erster Näherung nicht-bindend sind und daher miteinander mischen. Je nach Wahl des Koordinatensystems erhält man so für das besetzte e_u -Orbital die in Abb. 1 dargestellte Form (a) oder (b).

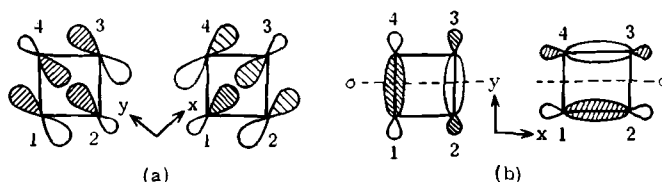


Abb. 1. Die obersten besetzten Orbitale des Cyclobutans (e_u).

Aus Symmetriegründen benutzen wir die zuerst von Salem^[7] angegebenen Orbitale (b), die sich nach einer INDO-Rechnung^[8] durch folgende Linearkombination der 2p- und 2s-AO's der C-Atome μ sowie der 1s-AO's h_μ und h'_μ der an C_μ gebundenen H-Atome darstellen lassen:

$$\begin{aligned}
 \phi(e_u)_S &= 0.44(p_{y1} - p_{y2} + p_{y3} - p_{y4}) + 0.08(s_1 - s_2 - s_3 + s_4) \\
 &\quad + 0.11(h_1 + h'_1 - h_2 - h'_2 - h_3 - h'_3 + h_4 + h'_4) \\
 \phi(e_u)_A &= 0.44(p_{x1} - p_{x2} + p_{x3} - p_{x4}) + 0.08(s_1 + s_2 - s_3 - s_4) \\
 &\quad + 0.11(h_1 + h'_1 + h_2 + h'_2 - h_3 - h'_3 - h_4 - h'_4)
 \end{aligned}
 \tag{I}$$

Meßwerte und Deutung der PE-Spektren^[9] sind in Tabelle 1 sowie in Abb. 2 und Abb. 3 wiedergegeben. Ähnlich wie im *exo*-Cyclopropano-norbornen stoßen sich in (2) das π -MO (a') und das a' -Walsh-Orbital des Cyclopropanringes gegenseitig ab, während das a'' -Walsh-Orbital die gleiche Energie besitzt wie in (1). In (3) kann das a' -Walsh-Orbital nur mit der a' -Kombination der π -MO's, die dem b_1 - π -MO in (8) entspricht, in Wechselwirkung treten, da bei der anderen Kombination die Wechselwirkungsterme mit den beiden Doppelbindungen entgegengesetztes Vorzeichen besitzen und sich aufheben. Das zweite π -MO ist daher gegenüber dem a_1 - π -MO in (8) praktisch nicht verschoben. Quantitativ läßt sich das Verhalten von (2) und (3) durch eine einfache HMO-Berechnung der Wechselwirkung reproduzieren, welche die in der Tabelle in Klammern angegebenen Werte liefert. Dabei wurde davon ausgegangen, daß die Cyclopropanorbitale um 0.15 eV pro Doppelbindung gegenüber (1) stabilisiert werden, und